

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07109351 A

(43) Date of publication of application: 25.04.95

(51) Int. Cl. C08G 65/04  
C07D303/18  
C08G 65/22  
C09K 19/38

(21) Application number: 06089714

(22) Date of filing: 27.04.94

(30) Priority: 20.08.93 JP 05226612

(71) Applicant: SAGAMI CHEM RES CENTER

(72) Inventor: NAGASE YUTAKA  
AKIYAMA EIICHI

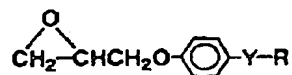
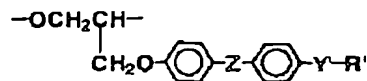
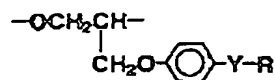
(54) LIQUID CRYSTAL POLYETHER COMPOUND  
AND GLYCIDYL ETHER DERIVATIVE

## (57) Abstract:

PURPOSE: To provide the compound having a polyether as the main skeleton and groups each composed of an alkyl-containing substituted phenyl group bonded through a methylene oxy group thereto as side groups, exhibiting stable liquid crystal properties in the vicinity of room temperatures and useful for an optical shutter, etc.

CONSTITUTION: This compound is composed of a repeating unit of formula I [R is a (substituted) 4 to 12C straight-or branched-chain alkyl; Y is single bond, O, COO or OCO] and another repeating unit of formula II [R' is a (substituted) 4 to 12C straightor branched-chain alkyl; Y' is single bond, O, COO or OCO; Z is single bond, COO, OCO, CH=CH, N=N, C=C, CH=N or N=CH]. The molar ratio of the repeating unit of formula I to the repeating unit of formula II is 100/0 to 10/90 and the number-average molecular weight is  $\geq 1000$ . In addition, this compound is synthesized preferably through a glycidyl ether derivative of formula III as a synthetic intermediate.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



6, 11

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 0 9 3 5 1

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 25 日

|                            |      |         |     |        |
|----------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| C08G 65/04                 | NQD  |         |     |        |
| C07D303/18                 |      |         |     |        |
| C08G 65/22                 | NQM  |         |     |        |
| C09K 19/38                 |      | 9279-4H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 8 9 7 1 4

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 4 月 27 日

(31) 優先権主張番号 特願平 5 - 2 2 6 6 1 2

(32) 優先日 平 5 (1993) 8 月 20 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 1 7 3 7 6 2  
財団法人相模中央化学研究所  
東京都千代田区丸の内 1 丁目 11 番 1 号

(72) 発明者 長瀬 裕  
神奈川県相模原市南台 1 - 9 - 2

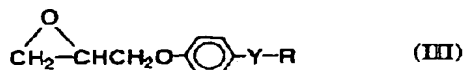
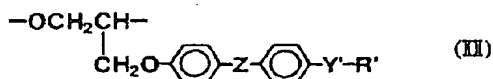
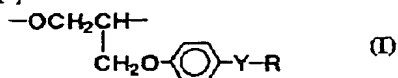
(72) 発明者 秋山 映一  
神奈川県大和市下鶴間 2 7 8 6 - 4

(54) 【発明の名称】 液晶性ポリエーテル化合物およびグリシジルエーテル誘導体

(57) 【要約】

【構成】 一般式 (I) で表わされる繰返し単位と一般式 (II) で表わされる繰返し単位からなり、このモル比が 100/0 ~ 10/90 の範囲にあり、数平均分子量が 1,000 以上である液晶性ポリエーテル化合物、およびその原料となる下記一般式 (III) で表わされるグリシジルエーテル誘導体。

【化 1】



(式中、R および R' は置換または未置換の、炭素数 4 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、Y および Y' は、単結合、酸素原子、または -COO- もしくは -OCO-

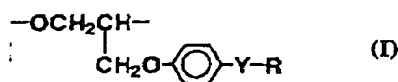
で表わされる基、Z は単結合、または -COO-、-OCO-、-CH=CH-、-N=N-、-C≡C-、-CH=N- もしくは -N=CH- で表わされる基である。)

【効果】 本発明のポリエーテル化合物は、室温付近を含む低温度領域で液晶性を示すので、低温で駆動する表示材料、光シャッターあるいは調光ガラス用材料等として有用である。

【特許請求の範囲】

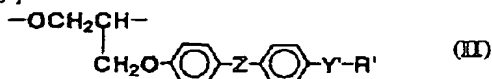
【請求項1】 下記一般式(I)

【化1】



(式中、Rは置換または未置換の、炭素数4～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、Yは単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基である。)で表わされる繰り返し単位、および、下記一般式(II)

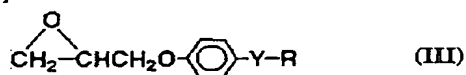
【化2】



(式中、R'は前記Rと同一あるいは異なっても良く、置換または未置換の、炭素数4～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、Y'は前記Yと同一あるいは異なっても良く、単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基、Zは単結合、または-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-N=N-、-C≡C-、-CH=N-もしくは-N=CH-で表わされる基である。)で表わされる繰り返し単位よりなり、前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位と前記一般式(II)で表わされる繰り返し単位のモル比が100/0～10/90の範囲にあり、数平均分子量が1,000以上である液晶性ポリエーテル化合物。

【請求項2】 下記一般式(III)

【化3】



(式中、Rは置換または未置換の、炭素数4～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、Yは単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基である。)で表わされるグリシジルエーテル誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリエーテルを主鎖骨格とし、側鎖として、アルキル基を含む置換フェニル基がメチレンオキシ基を介して結合している基を有する液晶性ポリエーテル化合物、および該化合物の合成中間体となる新規グリシジルエーテル誘導体に関するものである。本発明のポリエーテル化合物は、比較的低い温度すなわち室温付近において安定な液晶性を示す液晶材料として有用である。

【0002】

【従来の技術】従来、側鎖に液晶基を有する側鎖型高分子液晶はエレクトロニクス分野における表示素子や記録材料として、また最近では非線形光学材料や調光ガラス等に使用される機能性材料として幅広い応用が検討され

ている。従来知られている側鎖型高分子液晶は、スペーサーを介して液晶基が高分子主鎖骨格に結合した構造を有している。その場合、主鎖骨格としてはポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリオルガノシロキサンおよびポリエステル等のポリマーが知られており数多くの側鎖型高分子液晶が提案されている。

(例えば、小出直之編、液晶ポリマー、シーエムシー(1987年); R. Zentel, "Liquid Crystalline Polymers", Kem. Ind., Vol. 37, p. 355 (1988年); V. P. Shibaev, "Synthesis and Structure of Liquid-crystalline side-chain polymers", Pure & Appl. Chem., Vol. 57, p. 1589 (1985年); T. Chung, "The Recent Developments of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers", Polym. Eng. Sci., Vol. 26, p. 901 (1986年))

【0003】また、スペーサーを介した方が主鎖骨格と液晶基との運動性が独立になるので液晶の配向状態が容易に発現でき、スペーサーを長くしたりより運動性の高いスペーサーを用いる方がより安定な液晶相を発現すると言われている。(小出直之、"高分子液晶の合成"、高分子、第36巻、p. 98 (1987年)) そのスペーサーとして従来から知られている化学結合のほとんどは、炭素数6以上の比較的長いアルキレン基やオキシアルキレン基である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の主鎖骨格に対して長鎖のアルキレン基やオキシアルキレン基からなるスペーサーを用いると、一般にポリマーの粘性が高くなり、特に表示素子として用いる場合に応答速度が低下する点で問題となる。また、側鎖液晶基としては、液晶性を発現し易いという点で2個ないしは3個のフェニレン環を含む置換基が一般的であるが、短いスペーサーを介してこのような比較的大きな置換基を側鎖にもたせると、液晶性を示す温度が高くなるために室温付近では液晶性を示さずにガラス状態となる例がほとんどである。(例えば、J. Horvath, F. Cser, G. Hardy, Eur. Polym. J., Vol. 21, p. 251 (1985年); R. Zentel, H. Ringsdorf, Makromol. Chem., Rapid Commun., Vol. 5, p. 393 (1984年); M. A. Apfel, H. Finkelmann 他, Anal. Chem., Vol. 57, p. 651 (1985年); S. Ujije, K. Iimura, Polym. J., Vol. 24, p. 427 (1992年)) 一方、液晶基として1個のフェニレン環からなるようなコンパクトな基を上記の主鎖骨格の側鎖に導入した場合、得られるポリマーが液晶性を発現した例はない。

【0005】そこで、本発明の目的は、従来のスペーサーを有する側鎖型高分子液晶の欠点に鑑み、スペーサーをできるかぎり短くし、なおかつ比較的低い温度すなわち室温あるいはそれ以下の温度で安定な液晶性を示す側鎖型高分子液晶を提供することにある。

【0006】

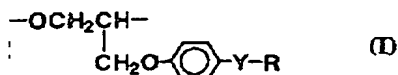
【課題を解決するための手段】本発明者らは、できる限

り短いスペーサーとコンパクトな液晶基を側鎖に有し、なおかつ実用的な室温付近を含む低い温度範囲で液晶性を示す側鎖型高分子液晶を合成するため鋭意検討を行なった。その結果、ポリエーテルを主鎖骨格とし、側鎖として、アルキル基を含む置換フェニル基がメチレンオキシ基を介して結合している基を有するポリマーが低い温度範囲で液晶性を発現することを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、下記一般式(I)

【0008】

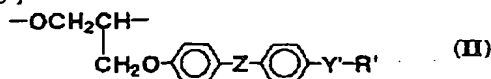
【化4】



【0009】(式中、Rは置換または未置換の、炭素数4~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、Yは単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基である。)で表わされる繰り返し単位、および、下記一般式(II)

【0010】

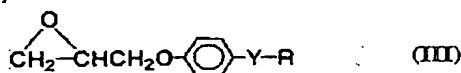
【化5】



【0011】(式中、R'は前記Rと同一あるいは異なっても良く、置換または未置換の、炭素数4~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、Y'は前記Yと同一あるいは異なっても良く、単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基、Zは単結合、または-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-N=N-、-C≡C-、-CH=N-もしくは-N=CH-で表わされる基である。)で表わされる繰り返し単位からなり、前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位と前記一般式(II)で表わされる繰り返し単位とのモル比が100/0~10/90の範囲にあり、数平均分子量が1,000以上である液晶性ポリエーテル化合物、および該ポリエーテル化合物を合成する際の間体となる、下記一般式(III)

【0012】

【化6】



【0013】(式中、Rは置換または未置換の、炭素数4~12の直鎖状または分岐状のアルキル基、Yは単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基である。)で表わされるグリシジルエーテル誘導体に関するものである。

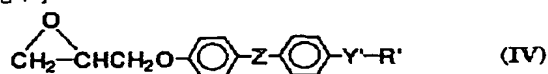
【0014】前記一般式(I)、(II)および(III)中、RおよびR'で表わされる置換または未置換の、炭素数4~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル

基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1-エチルブチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、1-エチルヘプチル基、2-エチルヘプチル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルヘプチル基、1-メチルオクチル基、2-メチルオクチル基、3-メチルオクチル基、4-メチルオクチル基、1-クロロブチル基、2-クロロブチル基、1-フルオロブチル基、2-フルオロブチル基、2-フルオロペンチル基、1-フルオロヘキシル基、1-フルオロヘプチル基、2-フルオロオクチル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、1-シアノヘキシル基、1-メチル-2-クロロプロピル基、1-メチル-2-フルオロプロピル基、1-クロロ-2-メチルブチル基、2-ブromo-3-メチルペンチル基、1-シアノ-2-メチルブチル基等を例示することができ、これらの中で不斉炭素を有するものについては光学活性な基を含む置換基であっても良い。

【0015】本発明のポリエーテル化合物は、前記一般式(III)で表わされるグリシジルエーテル誘導体を単独でエポキシ開環重合するか、あるいは前記一般式(III)で表わされるグリシジルエーテル誘導体と下記一般式(IV)

【0016】

【化7】



【0017】(式中、R'は前記Rと同一あるいは異なっても良く、置換または未置換の、炭素数4~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、Y'は前記Yと同一あるいは異なっても良く、単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基、Zは単結合、または-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-N=N-、-C≡C-、-CH=N-もしくは-N=CH-で表わされる基である。)で表わされるグリシジルエーテル誘導体とを混合してエポキシ開環重合することにより得られる。

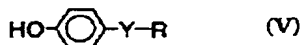
【0018】上記のエポキシ開環重合は公知の重合触媒存在下において進行し、好適に用いられる重合触媒としては、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素エーテラート、塩化第二スズ、塩化アルミニウム、四塩化チタン、硫酸、リン酸、過塩素酸等のカチオン重合触媒、アルカリ

金属、金属水酸化物、金属アルキル、金属アルコキシド等のアニオン重合触媒、有機アルミニウム錯体等の配位重合触媒等を例示することができる。これらの重合触媒は、通常、モノマーとなるグリシジルエーテル誘導体に対して1/1000~1/10当量加えれば充分である。また、この重合反応は有機溶媒中に行なうことが好ましい。ここで用いられる有機溶媒としては、重合反応に不活性なものであれば何でも良く、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。重合温度は、用いる重合触媒や溶媒の種類により異なるが、通常-40℃から60℃の温度範囲で好適に重合が進行する。さらに、この重合反応は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

【0019】本発明の前記一般式(III)で表わされるグリシジルエーテル誘導体は、例えば、下記一般式(V)

【0020】

【化8】

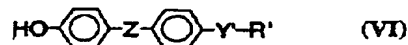


【0021】(式中、Rは置換または未置換の、炭素数4~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、Yは単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基である。)で表わされるフェノール誘導体と、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリンまたはエピヨードヒドリン等のエポキシ化合物と反応させることにより合成することができる。この反応は、通常、上記のエポキシ化合物を2~10当量程度の過剰量を溶媒を兼ねて用い、塩基性物質の存在下で行なうことにより反応が円滑に進行する。ここで用いる塩基性物質としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アルミニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等を挙げることができる。特に、前記一般式(V)で表わされるフェノール誘導体中にエステル結合などの加水分解を受け易い結合が存在する場合には、上記の塩基性のうち弱塩基性物質を用いる方が好ましい。これらの塩基性物質は前記一般式(V)で表わされる化合物に対して0.1~10当量の範囲で用いることが好ましい。また、前記一般式(V)で表わされる化合物が上記のエポキシ化合物に不溶な場合には、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒を併用することにより反応が好適に進行する。反応温度は通常室温から100℃の温度範囲で好適に反応が進行する。

【0022】一方、コモノマーとなる前記一般式(IV)で表わされるグリシジルエーテル誘導体は、下記一般式(VI)

【0023】

【化9】



【0024】(式中、R'は前記Rと同一あるいは異なっても良く、置換または未置換の、炭素数4~12の直鎖状または分岐状のアルキル基、Y'は前記Yと同一あるいは異なっても良く、単結合、酸素原子、または-COO-もしくは-OCO-で表わされる基、Zは単結合、または-COO-、-OCO-、-CH=CH-、-N=N-、-C≡C-、-CH=N-もしくは-N=CH-で表わされる基である。)で表わされるフェノール誘導体と、上記のエポキシ化合物とを前記と同様に反応させることにより合成することができる。

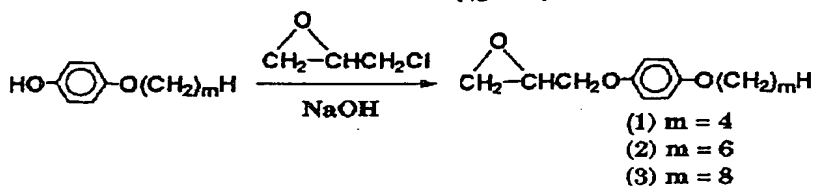
【0025】前記一般式(V)または(VI)で表わされるフェノール誘導体の一部は市販されており、また市販されていないものについては、例えば後に参考例および実施例中に示したような方法により容易に合成することができる。

【0026】本発明の液晶性ポリエーテル化合物において、前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位と前記一般式(II)で表わされる繰り返し単位のモル比は100/0~10/90の範囲である。これより前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位の含有率が少ないと、得られるポリエーテル化合物のガラス転移温度が高くなり、その結果液晶温度範囲が高温域になる場合がある。液晶温度範囲を低温域にするという観点からは、上記のモル比が100/0~20/80の範囲が好ましいといえるが、好ましいモル比はその他の目的に応じて100/0~10/90の範囲内で変動しうる。なお、上記のモル比が100/0以外、例えば99/1~10/90のモル比の場合、その共重合組成は、前述の重合反応において前記一般式(III)で表わされるグリシジルエーテル誘導体と前記一般式(IV)で表わされるグリシジルエーテル誘導体との仕込み比を変えることにより容易にコントロールできる。また、本発明のポリエーテル化合物の数平均分子量は、1,000以上であることが、ポリマーの特性を生かす上で好ましい。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、浸透圧法、光散乱法、粘度法等の公知の方法により測定される。

【0027】本発明のポリエーテル化合物は、主鎖が柔軟でありまた側鎖液晶基が比較的小さいため、ガラス転移温度が室温付近あるいはそれ以下と低く、また後に実施例に示すように室温付近を含む低い温度範囲で極めて安定な液晶性を示すことが明らかとなった。したがって、本発明の液晶基を有するポリマーは、エレクトロニクス分野における表示材料、記録材料、非線形光学材料およびその他調光ガラス用材料や分離膜材料等の機能材料として、様々な用途にその特徴を生かした応用が可能である。

【0028】以下に、参考例、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明がこれらに限定されるものではないことはもちろんである。

【0029】



【0031】4-ブトキシフェノール2.18g(13.1mmol)とエピクロロヒドリン10.1g(108mmol)を混合し、90℃に加熱した。ここに水酸化ナトリウム0.2g(5mmol)を30分おきに4回加え、更に2時間加熱撹拌を続けた。室温まで冷却後、ベンゼンを反応溶液に加えて可溶物を抽出した。溶媒と未反応のエピクロロヒドリンを留去した後、カラムクロマトグラフィーにて精製したところ、上記の構造式(1)で表わされるグリシジルエーテル誘導体2.54gを得た。(収率: 87.1%)

【0032】<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.96 (t, 3H), 1.2-2.0 (m, 4H), 2.72 (dd, 1H, J=2.6, 5.1Hz), 2.88 (dd, 1H, J=4.2, 4.8Hz), 3.32 (m, 1H), 3.90 (t, 2H, J=6.4Hz), 3.91 (dd, 1H), 4.16 (dd, 1H, J=3.5, 11.2Hz), 6.83 (s, 4H).  
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2960, 2930, 2825, 1508, 1473, 1230, 1040, 825.

【0033】上記の反応において、4-ブトキシフェノールの代わりに4-ヘキシロキシフェノールおよび4-オクトキシフェノールをそれぞれ用いて上記とまったく同様な反応および精製を行なったところ、上記の構造式(2)および(3)で表わされるグリシジルエーテル誘導体がそれぞれ得られた。収率およびスペクトルデータを以下

【実施例】

実施例1~3 グリシジルエーテル誘導体の合成

【0030】

【化10】

に示す。

【0034】化合物(2): 収率: 82.0%

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.90 (t, 3H), 1.2-1.8 (m, 8H), 2.72 (dd, 1H, J=2.6, 4.8Hz), 2.88 (dd, 1H, J=4.8, 5.0Hz), 3.33 (m, 1H), 3.90 (t, 2H, J=6.4Hz), 3.92 (dd, 1H), 4.16 (dd, 1H, J=3.5, 11.0Hz), 6.83 (s, 4H).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2950, 2930, 2860, 2855, 1510, 1285, 1240, 1110, 1030, 820.

【0035】化合物(3): 収率: 89.1%

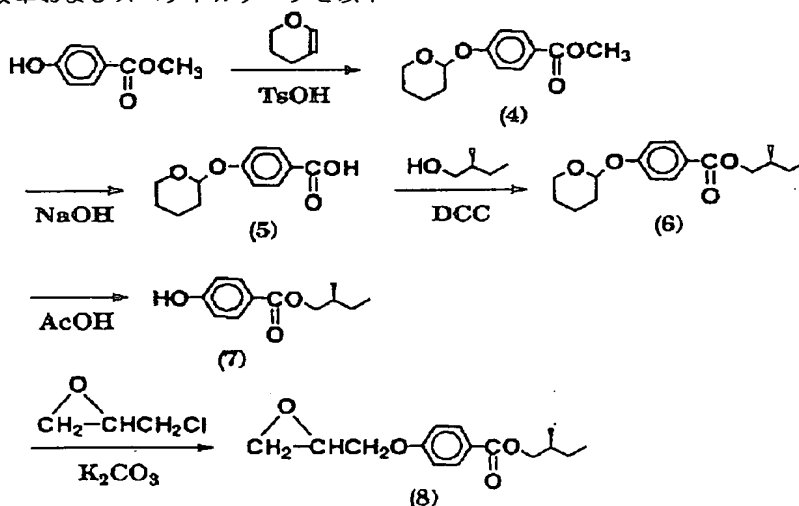
<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.88 (t, 3H), 1.1-1.9 (m, 12H), 2.73 (dd, 1H, J=2.6, 5.1Hz), 2.88 (dd, 1H, J=4.8, 5.1Hz), 3.30 (m, 1H), 3.90 (t, 2H, J=6.6Hz), 3.92 (dd, 1H), 4.16 (dd, 1H, J=3.5, 11.2Hz), 6.83 (s, 4H).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2952, 2920, 2852, 1512, 1468, 1288, 1242, 1035, 822.

【0036】実施例4 グリシジルエーテル誘導体の合成

【0037】

【化11】



【0038】4-ヒドロキシ安息香酸メチル10g(66mmol)と2,3-ジヒドロピラン10g(0.12mol)とを塩化メチレン20ml中で混合した。これを0℃まで冷却した後、触媒量の

p-トルエンスルホン酸(TsOH、1水和物)0.02gを加え徐々に室温まで温度を上げながら1晩撹拌した。溶媒および過剰の2,3-ジヒドロピランを留去した後、カラムク

ロマトグラフィーにて精製したところ、4-(テトラヒドロピラニル-2-オキシ)安息香酸メチル(4)12gを得た。(収率76%)

【0039】<sup>1</sup>H-NMR, δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.6-2.2 (m, 6H), 3.5-3.8 (m, 2H), 3.88 (s, 3H), 5.49 (m, 1H), 7.06 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.98 (d, 2H, J=9.0Hz).  
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2940, 2870, 1712, 1600, 1505, 1430, 1275, 1240, 1108, 955, 765.

【0040】(4) 8.10g(34.3mmol)をテトラヒドロフラン20mlに溶解し、ここにメタノール30mlと水酸化ナトリウム2.06g(51.5mmol)を加え加熱還流した。しばらくして白色の沈殿物が現われてから水5mlを加え、更に1時間半還流温度で攪拌した。エバポレーターで有機溶媒を留去した後、水100ml加えた。1N塩酸水溶液にて液性を十分に酸性にして生成した白色沈殿を濾取し充分に水洗した後、乾燥したところ、4-(テトラヒドロピラニル-2-オキシ)安息香酸(5)7.42gを得た。(収率97.4%)

【0041】<sup>1</sup>H-NMR, δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 1.6-2.2 (m, 6H), 3.5-4.0 (m, 2H), 5.47 (m, 1H), 7.04 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.99 (d, 2H, J=9.0Hz).  
IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2940, 2870, 2660, 2540, 1668, 1600, 1505, 1422, 1290, 1240, 1170, 1115, 955, 912, 772.

【0042】(5) 2.6g(12mmol)、S-(-)-2-メチル-1-ブタノール1.5g(17mmol)および触媒量の4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.01g(82μmol)を塩化メチレン40ml中で混合し、0℃まで冷却した。この溶液にジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)1.0M塩化メチレン溶液15ml(15mmol)を加えて徐々に室温まで温度を上げながら12時間攪拌した。白色の析出物を濾過により除去し濾液を濃縮した。エチルエーテルを加えて生成した析出物を濾過により除去し濾液を濃縮した後、カラムクロマトグラフィーにて精製したところ、4-(テトラヒドロピラニル-2-オキシ)安息香酸 S-2-メチル-1-ブチル(6)2.8gを得た。(収率82%)

【0043】<sup>1</sup>H-NMR, δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.8-1.1 (m, 6H), 1.1-2.2 (m, 9H), 3.5-4.0 (m, 2H), 4.13 (dd, 2H, J=2.0, 6.2Hz), 5.49 (m, 1H), 7.06 (d, 2H, J=8.8Hz), 7.98 (d, 2H, J=8.8Hz).

IR (neat, cm<sup>-1</sup>): 2950, 2870, 1712, 1602, 1504, 1460, 1270, 1240, 1165, 1110, 958, 916, 765.

【0044】(6) 2.80g(9.58mmol)、酢酸20ml、テトラヒドロフラン20mlおよび水10mlを混合し、50℃で5時間攪拌した。減圧下溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーにて精製したところ、4-ヒドロキシ安息香酸 S-2-メチル-1-ブチル(7)2.00gを得た。(収率100%)

【0045】<sup>1</sup>H-NMR, δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.8-1.1 (m, 6H), 1.2-2.0 (m, 3H), 4.14 (dd, 2H, J=2.0, 6.2Hz), 6.49 (bs, 1H), 6.88 (d, 2H, J=8.6Hz), 7.95 (d, 2H, J=8.6Hz).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3340, 2955, 2930, 2870, 1680, 1602, 1588, 1510, 1458, 1440, 1385, 1305, 1278, 1230, 1160, 1112, 960, 846, 768.

【0046】(7) 2.00g(9.60mmol)、エピクロロヒドリン9.00g(97.3mmol)およびアセトン20mlを混合した後、炭酸カリウム1.33g(9.62mmol)を加えて2日間還流温度で攪拌した。過剰のエチルエーテルを加えて沈殿した塩を濾別し、濾液は減圧下、溶媒および過剰のエピクロロヒドリンを留去した。残った液体をカラムクロマトグラフィーにて精製したところ、上記の構造式(8)で表わされるグリシジルエーテル誘導体2.16gを得た。(収率85.1%)

【0047】旋光度 [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +4.3 (deg·dm<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) (クロロホルム中)

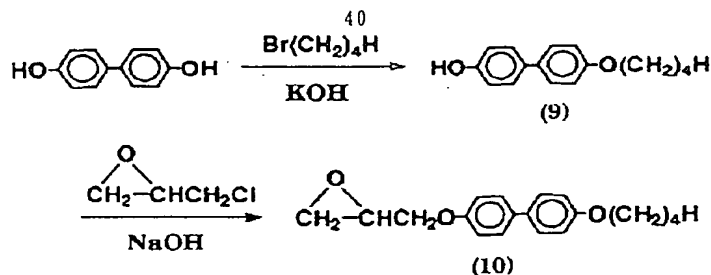
<sup>1</sup>H-NMR, δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.9-1.1 (m, 6H), 1.2-2.0 (m, 3H), 2.76 (dd, 1H, J=2.6, 4.8Hz), 2.92 (dd, 1H, J=4.2, 4.8Hz), 3.3-3.5 (m, 1H), 3.99 (dd, 1H, J=5.5, 11.0Hz), 4.14 (dd, 2H, J=2.0, 5.9Hz), 4.30 (dd, 1H, J=3.1, 11.0Hz), 6.94 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.00 (d, 2H, J=9.0Hz).

IR (neat, cm<sup>-1</sup>): 2952, 2925, 2870, 1710, 1602, 1505, 1460, 1310, 1270, 1250, 1168, 1100, 1025, 847, 765, 692.

【0048】参考例1 コモノマーとなるグリシジルエーテル誘導体の合成

【0049】

【化12】



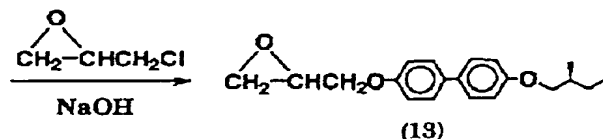
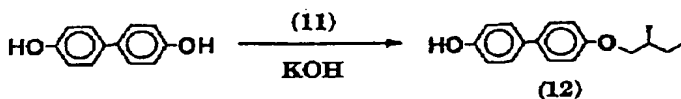
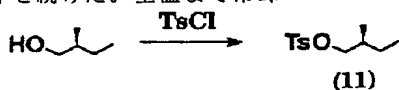


11

【 0 0 5 0 】 4,4'-ジヒドロキシビフェニル140g(752mmol)と硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム9.40g(21.8mmol)を11%水酸化ナトリウム水溶液200mlとエタノール200mlの混合液に溶解した。この溶液を還流させながら、4-ブromobutan51.5g(376mmol)をエタノール50mlに溶解した溶液を滴下し、さらに3日間還流下攪拌した。エタノールを留去した後、得られた沈澱をろ取しベンゼンにて再結晶を行なったところ、4-ブトキシ-4'-ヒドロキシビフェニル (9) 56.6gを得た。(収率 62.1%)

【 0 0 5 1 】  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.98 (t, 3H,  $J=6.8\text{Hz}$ ), 1.15-1.95 (m, 4H), 4.00 (t, 2H,  $J=6.3\text{Hz}$ ), 4.71 (s, 1H), 6.86 (d, 2H,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 6.93 (d, 2H,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 7.44 (d, 2H,  $J=8.6\text{Hz}$ ), 7.46 (d, 2H,  $J=8.6\text{Hz}$ ).

【 0 0 5 2 】 (9) 4.66g(19.2mmol)とエピクロロヒドリン 17.8g(192mmol)を混合し、95℃に加熱した。ここに水酸化ナトリウム0.2g (5mmol)を30分間おきに6回加え、更に2時間加熱攪拌を続けた。室温まで冷却



【 0 0 5 6 】 S-(-)-2-メチル-1-ブタノール14ml(0.13mol)とトシルクロリド(TsCl)28.0g(147mmol)をアルゴン雰囲気下テトラヒドロフラン140mlと混合し、更にここにトリエチルアミン36ml(0.26mmol)を加えて2日間室温で攪拌した。水とエチルエーテルを加えて有機相を抽出した後、この溶液を希塩酸で洗浄した。有機溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィーにて精製したところ、S-2-メチル-1-ブチルトシレート (11) 28.6gを得た。(収率 90.8%)

【 0 0 5 7 】  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.82 (t, 3H,  $J=7.6\text{Hz}$ ), 0.87 (d, 3H,  $J=6.8\text{Hz}$ ), 1.03-1.50 (m, 2H), 1.60-2.03 (m, 1H), 2.45 (s, 3H), 3.85 (d, 1H,  $J=5.9\text{Hz}$ ), 3.88 (d, 1H,  $J=6.0\text{Hz}$ ), 7.33 (d, 2H,  $J=8.1\text{Hz}$ ), 7.79 (d, 2H,  $J=8.4\text{Hz}$ ).

IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2960, 2920, 2870, 1600, 1460, 1360, 1190, 1175, 1100, 960, 840, 810, 660.

【 0 0 5 8 】 4,4'-ジヒドロキシビフェニル1.00g (5.37mmol)、水酸化ナトリウム 0.23g(5.75mmol)およびメタノール20mlを混合し30分間加熱還流した。室温まで冷却後、(11) 1.30g(5.36mmol)を加えてから12時間加熱還流した。塩化メチレンで抽出後、溶媒を留去し

12

後、ベンゼンを反応溶液に加えて可溶物を抽出した。溶媒と未反応のエピクロロヒドリンを留去した後、カラムクロマトグラフィーにて精製したところ、上記の構造式 (10) で表わされるグリシジルエーテル誘導体5.34gを得た。(収率 92.4%)

【 0 0 5 3 】  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.98 (m, 3H), 1.38-1.86 (m, 4H), 2.76 (dd, 1H,  $J=2.6, 5.0\text{Hz}$ ), 2.91 (dd, 1H,  $J=4.2, 5.0\text{Hz}$ ), 3.32-3.41 (m, 1H), 3.99 (t, 2H), 4.19 (dt, 2H), 6.93 (d, 2H,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 6.96 (d, 2H,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 7.45 (d, 2H,  $J=8.6\text{Hz}$ ), 7.46 (d, 2H,  $J=8.6\text{Hz}$ ).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 2930, 2870, 1605, 1570, 1500, 1270, 1245, 1180, 1040, 820, 800, 590, 515.

【 0 0 5 4 】 参考例2 コモノマーとなるグリシジルエーテル誘導体の合成

【 0 0 5 5 】

【 化 1 3 】

30 ラムクロマトグラフィーにて精製したところ、4-(S-2-メチル-1-ブチトキシ)-4'-ヒドロキシビフェニル (12) 0.61gを得た。(収率 44.3%)

【 0 0 5 9 】  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.95 (t, 3H,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 1.02 (d, 3H,  $J=6.6\text{Hz}$ ), 1.03-1.50 (m, 2H), 1.60-2.03 (m, 1H), 3.81 (d, 1H,  $J=6.2\text{Hz}$ ), 3.82 (d, 1H,  $J=5.9\text{Hz}$ ), 6.86 (d, 2H,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 6.94 (d, 2H,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 7.42 (d, 2H,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 7.44 (d, 2H,  $J=9.0\text{Hz}$ ).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420, 2970, 1608, 1500, 1260, 1050, 828.

40 【 0 0 6 0 】 (12) 2.00g(7.80mmol)とエピクロロヒドリン14.4g(156mmol)とを混合し、100℃で攪拌した。ここに水酸化ナトリウム0.3g(7.5mmol)を1時間おきに3回加えた。室温まで冷却後、ベンゼンを加えて可溶物を抽出した。濃縮後、カラムクロマトグラフィーにて精製したところ、上記の構造式 (13) で表わされるグリシジルエーテル誘導体2.44gを得た。(収率 100%)

【 0 0 6 1 】 旋光度  $[\alpha]_D^{25} = +9.8$  ( $\text{deg} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (クロロホルム中)

50  $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.95-1.06 (m, 6H), 1.26

13

(m, 1H), 1.53 (m, 2H), 2.76 (dd, 1H, J=2.4, 4.8Hz), 2.91 (dd, 1H, J=4.2, 4.8), 3.36 (m, 1H), 3.81 (d, 2H, J=2.6, 5.9), 3.99 (dd, 1H, J=5.1, 11.0Hz), 4.25 (dd, 1H, J=3.5, 11.0Hz), 4.33 (m, 2H), 6.94 (d, 2H, J=8.8Hz), 6.96 (d, 2H, J=8.8 Hz), 7.45 (d, 2H, J=8.8Hz), 7.46 (d, 2H, J=8.6Hz).  
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 2920, 2870, 1605, 1580, 150

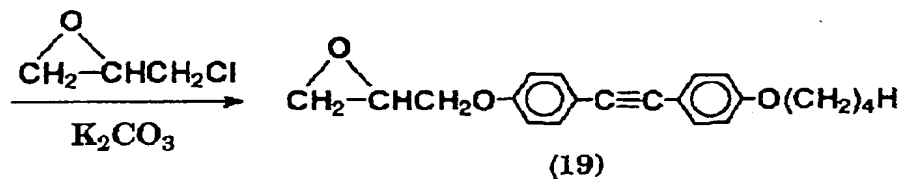
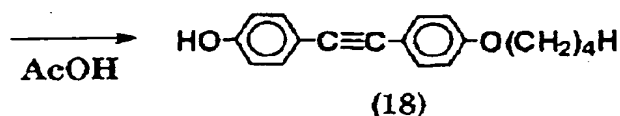
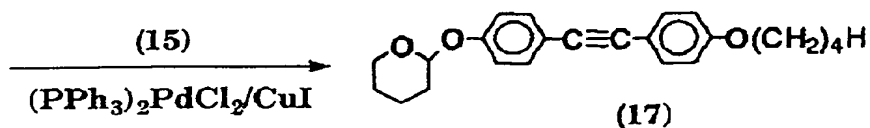
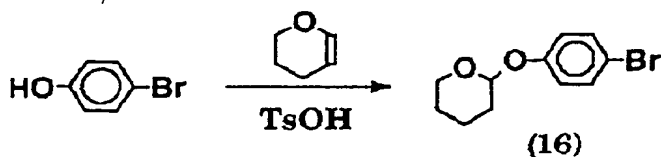
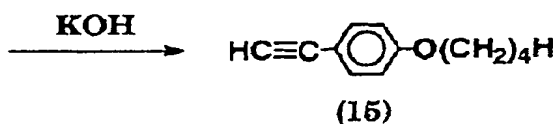
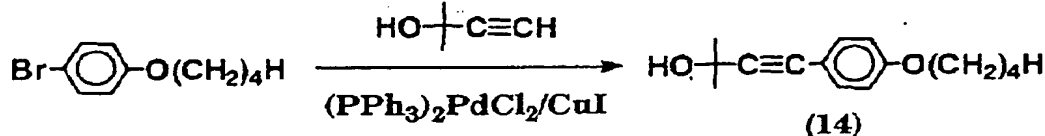
14

0, 1280, 1270, 1240, 1175, 1040, 910, 810, 590, 510.

【0062】参考例3 コモノマーとなるグリシジルエーテル誘導体の合成

【0063】

【化14】



【0064】1-ブロモ-4-ブトキシベンゼン10 g(39 mmol)と3-メチル-1-ブチン-3-オール3.3 g(39 mmol)をアルゴン雰囲気下でトリエチルアミン 30 mlに溶解した。更にトリフェニルホスフィン0.153 g(0.583mmol)、塩化パラジウム(II)ビストリフェニルホスフィン錯体 0.082g (0.117mmol)および塩化銅(I) 0.022g (0.116mmol)を加え90℃で1日攪拌した。トリエチルアミンを留去した後、残渣を少量のメタノールで溶解した。ここにアセトンを通り量を加え析出してきた塩を濾別した。濾液を濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製したところ、黄色結晶の1-(4-ブトキシフェニル)-3-メチル-1-ブチン-3-オール (14) 5.49gを黄色結晶として得た。(収率: 60.8%)

【0065】 $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.96 (t, 3H, J=6.5 Hz), 1.3-1.9 (m, 10H), 2.12(s, 1H), 3.94 (t, 50

2H, J=6.4 Hz), 6.80 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.33 (d, 2H, J= 8.8 Hz).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430(b), 2955, 2930, 2870, 2230, 1605, 1510, 1240, 1170, 840.

【0066】(14) 0.96g (4.1mmol)をテトラヒドロフラン50 mlに溶解した。ここに、水酸化カリウム 0.3g (5mmol)、硫酸水素テトラ-n-ブチルアンモニウム 0.15g (0.44mmol)および少量の水(2滴)を加えて3時間還流した。水とエーテルを加えて有機層を抽出し硫酸マグネシウムで乾燥後、カラムクロマトグラフィーで精製したところ、4-ブトキシフェニルアセチレン (15) 0.51gを淡黄色液体として得た。(収率: 70.8%)

【0067】 $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.96 (t, 3H, J=6.5 Hz), 1.3-1.9 (m, 4H), 2.97 (s, 1H), 3.94 (t, 2H, J=6.4 Hz), 6.82 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.40 (d, 2

H,  $J=9.0$  Hz).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3280, 2950, 2930, 2870, 2100, 1605, 1505, 1285, 1245, 1170, 830.

【0068】4-ブロモフェノール 22.9g (132mmol)および2,3-ジヒドロピラン 22.3g (264mmol)を塩化メチレン50 mlに溶解し、この溶液を0℃まで冷却した。ここに触媒量のp-トルエンスルホン酸(TsOH)を加えてから徐々に室温まで温度を上げた。36時間後、溶媒および未反応の2,3-ジヒドロピランを減圧留去した。残渣をカラムクロマトグラフィーで精製したところ、1-ブromo-4-(テトラヒドロピラニル-2-オキシ)ベンゼン (16) 31.9gを白色結晶として得た。(収率: 93.8%)

【0069】 $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 1.5-2.2 (m, 6H), 3.5-4.1 (m, 2H), 5.36 (t, 1H), 6.93 (d, 2H,  $J=9.0$  Hz), 7.37 (d, 2H,  $J=9.0$  Hz).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2945, 2870, 1590, 1485, 1235, 1115, 955, 915, 825, 645, 500.

【0070】(15) 2.90g (16.6mmol)と(16) 4.28g (16.6mmol)をアルゴン雰囲気下でトリエチルアミン 10 mlに溶解した。更にトリフェニルホスフィン0.065g (0.248mmol)、塩化パラジウム(II)ビストリフェニルホスフィン錯体 0.035g (0.050mmol)および塩化銅(I) 0.09g (0.047mmol)を加え90℃で1日撹拌した。トリエチルアミンを留去した後、ここにアセトン100mlとエーテル50mlを加え析出してきた塩を濾別した。濾液を濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製したところ、4-ブトキシフェニル-4'-(テトラヒドロピラニル-2-オキシ)フェニルアセチレン (17) 2.60gを白色固体として得た。(収率: 44.6%)

【0071】 $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.98 (t, 3H,  $J=6.4$  Hz), 1.4-2.1 (m, 10H), 3.97 (t, 2H,  $J=6.3$  Hz), 5.43 (t, 1H), 6.84 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.00 (d, 2H,  $J=9.0$  Hz), 7.43 (d, 4H,  $J=9.0$  Hz).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 2860, 1605, 1510, 1240, 1170, 1110, 1035, 955, 920, 815.

【0072】(17) 2.59g (7.39mmol)をテトラヒドロ

フラン30 mlに溶解した後、酢酸30mlおよび水7.5 mlを加えて45℃で14時間撹拌した。溶媒を減圧留去した後、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製したところ、4-ブトキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルアセチレン (18) 1.82gを淡黄色固体として得た。(収率: 92.5%)

【0073】 $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.97 (t, 3H), 1.3-1.9 (m, 4H), 3.97 (t, 2H,  $J=6.3$  Hz), 4.93 (s, 1H), 6.78 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 6.84 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.40 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.42 (d, 2H,  $J=9.0$  Hz).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3410 (b), 2955, 2920, 2870, 2360 (w), 1610, 1520, 1245, 835, 530.

【0074】(18) 1.78g (6.68 mmol)をエピクロロヒドリン10.0 g (108 mmol)に溶解し、85℃で撹拌した。ここに水酸化ナトリウム 0.2g (5 mmol)を1時間おきに5回加えた。室温まで冷却後100 mlのベンゼンおよび100 mlのエーテルを加えて不溶物を濾別した。溶媒を十分に減圧留去後、エタノールから再結晶精製を行なったところ、上記の構造式 (19) で表わされるグリシジルエーテル誘導体1.81 gを白色結晶として得た。(収率: 84.0%)

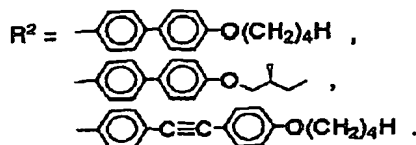
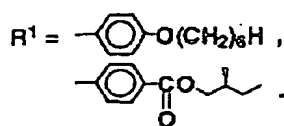
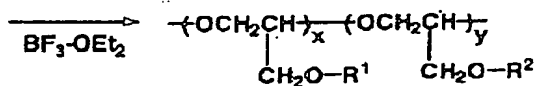
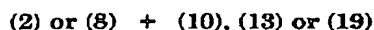
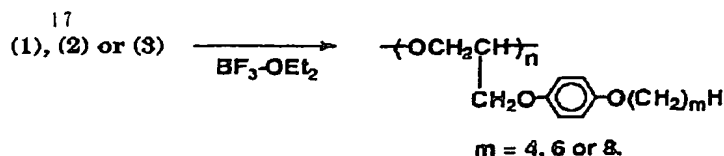
【0075】 $^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.98 (t, 3H,  $J=6.4$  Hz), 1.4-1.9 (m, 4H), 2.75 (dd, 1H,  $J=2.4$ , 4.8 Hz), 2.90 (dd, 1H,  $J=4.2$ , 4.8 Hz), 3.3-3.5 (m, 1H), 3.96 (dd, 1H,  $J=5.3$ , 11.0 Hz), 3.97 (t, 2H,  $J=6.5$  Hz), 4.24 (dd, 1H,  $J=3.3$ , 11.0 Hz), 6.85 (d, 2H,  $J=9.0$  Hz), 6.88 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.42 (d, 2H,  $J=8.8$  Hz), 7.44 (d, 2H,  $J=9.0$  Hz).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2950, 2920, 2860, 2200 (w), 1600, 1510, 1240, 1020, 835.

【0076】実施例5~12 ポリエーテルの合成と物性

【0077】

【化15】



【0078】実施例1〜3で得られたグリシジルエーテル誘導体(1)、(2)、(3)をそれぞれ単独で、モノマー濃度が4mol%となるようにジクロロメタンに溶解した。一方、実施例2および4で得られたグリシジルエーテル誘導体(2)および(8)(モノマー1)と、参考例1、2および3で得られたグリシジルエーテル誘導体(10)、(13)および(19)(モノマー2)とを表1記載の比率でそれぞれ混合し、全体のモノマー濃度が4mol%となるようにジクロロメタンに溶解した。これらのモノマー溶液を-20℃に冷却して、三フッ化ホウ素をモノマーに対して5〜8mol%の濃度となるように加え、さらに15時間攪拌した。反応液を過剰のメタノールに注ぎ込み、得られた沈澱を回収した。得られたポリマーについて<sup>1</sup>H-NMRスペクトル分析を行なっ

て化学構造および共重合組成 $x/y$ を決定し、またゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより数平均分子量および重量平均分子量をポリスチレン換算値として求めた。さらに、DSC測定、偏光顕微鏡観察およびX線回折により、ポリマーの液晶性および相転移温度を測定した。それらの結果を表1にまとめて示す。表から明らかなように、いずれのポリマーも室温付近を含む低い温度範囲でスメクティック液晶相を発現した。また、実施例10および11で得られた共重合体は、表1に記載の温度範囲でキラルスメクティック相を発現し、交流電場の印加に対して分極反転に伴うスイッチングが観測された。

[ 0 0 7 9 ]

【表 1】

| 実施例<br>番号 | モ/マ-1 | モ/マ-2 | モ/マ-1/モ/マ-2<br>(モル比) | x/y<br>(モル比) | Mn <sup>1)</sup><br>x10 <sup>-3</sup> | Mw <sup>1)</sup><br>x10 <sup>-3</sup> | 相転移温度 <sup>2)</sup><br>(℃) |
|-----------|-------|-------|----------------------|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 5         | (1)   | なし    | 100/0                | 100/0        | 2.10                                  | 2.57                                  | g -6 S 35 I                |
| 6         | (2)   | なし    | 100/0                | 100/0        | 1.96                                  | 2.73                                  | g 3 S 37 I                 |
| 7         | (3)   | なし    | 100/0                | 100/0        | 3.16                                  | 3.80                                  | g 6 S 50 I                 |
| 8         | (2)   | (10)  | 50/50                | 40/60        | 5.16                                  | 6.00                                  | g -3 S 143 I               |
| 9         | (2)   | (10)  | 25/75                | 18/82        | 5.08                                  | 5.90                                  | g 2 S 190 I                |
| 10        | (8)   | (10)  | 50/50                | 32/68        | 5.26                                  | 6.07                                  | g -4 S 116 S' 142 I        |
| 11        | (8)   | (13)  | 50/50                | 36/64        | 5.11                                  | 5.83                                  | g -7 S 61 S' 155 I         |
| 12        | (8)   | (19)  | 50/50                | 43/57        | 5.30                                  | 6.41                                  | g 17 S 50 I                |

a)  $M_n$ : 数平均分子量,  $M_w$ : 重量平均分子量

b) g: ガラス状態, S: スメクティック相, S': キラル  
スメクティック相, I: 等方相

【0080】得られたポリエーテル化合物の<sup>1</sup>H-NMRおよびIRスペクトルデータを以下に示す。

【0081】実施例5で得られたポリエーテル

<sup>1</sup>H-NMR, δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.95 (t, 3H), 1.2-1.9 (m, 50

4H). 3.4-4.3 (m, 7H), 6.78 (m, 4H).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3490 (b), 2955, 2930, 2870, 1508, 1470, 1390, 1230, 1108, 1040, 822, 775.

【0082】実施例6で得られたポリエーテル

<sup>1</sup>H-NMR, δ (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.90 (t, 3H), 1.2-2.0 (m, 8H), 3.3-4.3 (m, 7H), 6.78 (m, 4H).IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3470 (b), 2925, 2860, 1505, 1468.

1390, 1230, 1105, 1035, 820, 775.

【 0 0 8 3 】 実施例 7 で得られたポリエーテル

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.88 (t, 3H), 1.1-1.9 (m, 12H), 3.5-4.2 (m, 7H), 6.76 (m, 4H).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440 (b), 2930, 2855, 1510, 1470, 1237, 1108, 821.

【 0 0 8 4 】 実施例 8 で得られたポリエーテル

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.90 (m), 0.99 (m), 1.3-1.6 (m), 1.76 (m), 3.5-4.2 (m), 6.74 (m), 6.90 (m), 7.39 (m).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3460 (b), 2950, 2930, 2865, 1602, 1500, 1468, 1390, 1270, 1240, 1170, 1120, 1040, 820.

【 0 0 8 5 】 実施例 9 で得られたポリエーテル

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.89 (m), 0.99 (m), 1.1-1.9 (m), 3.6-4.2 (m), 6.90 (m), 7.38 (m).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450 (b), 2950, 2930, 2865, 1600, 1498, 1465, 1390, 1270, 1240, 1172, 1120, 1040, 818, 755.

【 0 0 8 6 】 実施例 10 で得られたポリエーテル  
旋光度  $[\alpha]_D^{25} = +1.4$  ( $\text{deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ) (クロロホルム中)

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.99 (m), 1.25 (m), 1.50

(m), 1.78 (m), 3.5-4.3(m), 6.90 (m), 7.38 (m), 7.93 (m).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450 (b), 2950, 2925, 2865, 1710, 1600, 1406, 1462, 1268, 1242, 1168, 1110, 1038, 816, 762, 730.

【 0 0 8 7 】 実施例 11 で得られたポリエーテル

旋光度  $[\alpha]_D^{25} = +7.0$  ( $\text{deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ) (クロロホルム中)

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.96 (m), 1.02 (m), 1.28 (m), 1.4-1.7 (m), 0.87(m), 3.5-4.3 (m), 6.90 (m), 7.39 (m), 7.94 (m).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3425 (b), 2955, 2925, 2870, 1712, 1602, 1495, 1460, 1268, 1240, 1168, 1100, 1040, 818.

【 0 0 8 8 】 実施例 12 で得られたポリエーテル

旋光度  $[\alpha]_D^{25} = +1.1$  ( $\text{deg}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ ) (クロロホルム中)

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 0.98 (m), 1.25 (m), 1.49 (m), 1.77 (m), 3.5-4.3(m), 6.83 (m), 7.41 (m), 7.96 (m).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3450 (b), 2950, 2925, 2865, 2205 (w), 1708, 1600, 1510, 1460, 1276, 1242, 1166, 1102, 1030, 828, 764.